

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|  |  |   |
|--|--|---|
| (51) 国際特許分類6<br>G03G 9/087   | A1   | (11) 国際公開番号<br>WO97/05529<br><br>(43) 国際公開日<br>1997年2月13日(13.02.97) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP96/02133<br>(22) 国際出願日 1996年7月29日(29.07.96)<br>(30) 優先権データ<br>特願平7/216751 1995年8月2日(02.08.95) JP<br>特願平7/354063 1995年12月29日(29.12.95) JP<br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>ヘキストインダストリー株式会社<br>(HOECHST INDUSTRY LIMITED)[JP/JP]<br>〒107 東京都港区赤坂八丁目10番16号 Tokyo, (JP)<br>(72) 発明者：および<br>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)<br>中村 徹(NAKAMURA, Toru)[JP/JP]<br>西岡寿己(NISHIOKA, Toshimi)[JP/JP]<br>法元琢也(HOGA, Takuya)[JP/JP]<br>福沢純一(FUKUZAWA, Junichi)[JP/JP]<br>〒107 東京都港区赤坂八丁目10番16号<br>ヘキストインダストリー株式会社内 Tokyo, (JP)<br>黒川展行(KUROKAWA, Nobuyuki)[JP/JP]<br>〒157 東京都世田谷区成城九丁目9番10号 Tokyo, (JP)  | ラント, ホルスト・トーレ(LAND, Horst-Tore)[DE/DE]<br>65719 ホフハイム アム オーベルトール 30 Hofheim, (DE)<br>ヘルマー・メッツマン, フレディ(HELMER-METZMANN, Fredy)[DE/DE]<br>55270 エッセンハイム スタデッカー ベーク 5 Essenheim, (DE)<br>(74) 代理人<br>弁理士 江崎光好, 外(ESAKI, Mitsuyoshi et al.)<br>〒105 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号<br>虎ノ門電気ビル5F Tokyo, (JP)<br>(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |   |
| (54)Title: HOT-ROLLER FIXING TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATICALLY CHARGED IMAGES<br>(54)発明の名称 加熱ローラー定着型静電荷像現像用トナー<br>(57) Abstract<br>A hot-roller fixing toner for developing electrostatically charged images which mainly comprises a binder resin, a colorant and a charge control agent, characterized in that the binder resin at least comprises a polyolefin resin having a cyclic structure and contains less than 50 wt.% of a polyolefin resin having a cyclic structure, satisfying the relationships: i.v. (intrinsic viscosity) $\geq 0.25$ dl/g and HDT (heat deformation temperature according to DIN53461-B) $\leq 70$ °C and exhibiting a number-average molecular weight of 7500 or above and a weight-average molecular weight of 15000 or above as determined by GPC. This toner is excellent in fixation, light transmittance and inhibition of spent toner generation and can give clear and high-quality images. Further, the toner is applicable to dry single component type magnetic toners, dry single-component type nonmagnetic toners, dry two-component type toners and liquid toners. In particular, the toner exhibits remarkable effects when used as color toners. |  |   |

# (57) 要約

本発明は、結着樹脂、着色剤及び電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、上記結着樹脂が少なくとも環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を含み、しかもi.v. (極限粘度)  $\geq 0.25 \text{ dl/g}$  で、HDT (熱変形温度DIN 53461-B)  $\geq 70^\circ\text{C}$  であって、且つGPCでの測定において数平均分子量が7500以上で重量平均分子量が15000以上である環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中で50重量%未満含有してなることを特徴とする加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーに関する。本発明による加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーは、定着性、光透過性、耐トナースペント性に優れ、鮮明な高品質の画像を得ることができ、しかも乾式一成分系磁性トナー、乾式一成分系非磁性トナー、乾式二成分系トナーおよび液体トナーのいずれにも適用できる上に、特にカラートナーに使用したときに大きな効果を発揮しうる。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |              |     |             |    |             |    |            |
|----|--------------|-----|-------------|----|-------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | DE  | ドイツ         | LI | リヒテンシュタイン   | PL | ポーランド      |
| AM | アルメニア        | DK  | デンマーク       | LC | セントルシア      | PT | ポルトガル      |
| AT | オーストリア       | EE  | エストニア       | LK | スリランカ       | PR | プエルトリコ     |
| AU | オーストラリア      | ES  | スペイン        | LR | リベリア        | RU | ロシア連邦      |
| AZ | アゼルバイジャン     | FI  | フィンランド      | LS | レソト         | SD | スーダン       |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | FR  | フランス        | LT | リトアニア       | SE | スウェーデン     |
| BB | バルバドス        | GAB | ガボン         | LU | ルクセンブルグ     | SG | シンガポール     |
| BE | ベルギー         | GB  | イギリス        | LV | ラトヴィア       | SI | スロベニア      |
| BG | ブルガリア        | GE  | グルジア        | MC | モナコ         | SK | スロヴァキア     |
| BJ | ベナン          | GR  | ギリシャ        | MD | モルドヴァ共和国    | SN | セネガル       |
| BR | ブラジル         | HU  | ハンガリー       | MG | マダガスカル      | SZ | スワジランド     |
| BY | ベラルーシ        | IE  | アイルランド      | MK | マケドニア旧ユーゴスラ | TD | チャド        |
| CA | カナダ          | IL  | イスラエル       | ML | マリ          | TG | トーゴ        |
| CC | 中央アフリカ共和国    | IS  | アイスランド      | MN | モンゴル        | TJ | タジキスタン     |
| CG | コンゴ          | IT  | イタリア        | MR | モーリタニア      | TM | トルクメニスタン   |
| CH | スイス          | JP  | 日本          | MW | マラウイ        | TR | トルコ        |
| CI | コート・ジボアール    | KE  | ケニア         | MX | メキシコ        | TT | トリニダード・トバゴ |
| CM | カメルーン        | KG  | キルギスタン      | NE | ニジェール       | UA | ウクライナ      |
| CN | 中国           | KP  | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ        | UG | ウガンダ       |
| CU | キューバ         | KR  | 大韓民国        | NO | ノルウェー       | US | アメリカ合衆国    |
| CZ | チェコ共和国       | KZ  | カザフスタン      | NZ | ニュージーランド    | UZ | ウズベキスタン    |
|    |              |     |             |    |             | VN | ヴェトナム      |

## 明細書

## 加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナー

## 技術分野

本発明は、加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性に優れ且つ鮮明な画像を形成し得るトナーに関するものである。

## 背景技術

加熱ローラ一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターに関し、オフィスオートメーション化の広がり背景に、高品位な即ち鮮明且つ光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。加熱ローラ一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方表は表1に示されるが、その複写画像の鮮明且つ光透過性、定着性を向上させる主な要因の一つは、トナーの主成分である結着樹脂にある。即ち、加熱ローラ一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターにおいては、潜像担持体上の静電荷像にトナーを供給して顕像を得た後、そのトナー像を普通紙若しくはOHP用フィルム等に転写し、これを定着させている。現状においては、結着樹脂としてスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が多く用いられているが、前者の場合トナーの光透過性、鮮明性が十分に得られず、それに伴って高品位な画像を得にくい状況にあり、後者においては光透過性は得られるが樹脂が黄味を帯びているため鮮明性に欠点がある。

表 1

(単位：重量%)

|           | 結着樹脂   | 着色剤  | 電荷調整剤 | 機能付与剤 | 磁性粉  | 溶媒    |
|-----------|--------|------|-------|-------|------|-------|
| 乾式二成分系    | 50～100 | 0～20 | 0～10  | 0～20  | —    | —     |
| 乾式非磁性一成分系 | 50～100 | 0～20 | 0～10  | 0～20  | —    | —     |
| 乾式磁性一成分系  | 0～100  | 0～20 | 0～10  | 0～20  | 0～60 | —     |
| 液体トナー     | 15～50  | 0～10 | 0～5   | 0～10  | —    | 50～70 |

本発明の目的は、前記問題点に鑑み、加熱ローラ一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することにある。

#### 発明の開示

本発明によれば、第一に、結着樹脂、着色剤及び電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、上記結着樹脂が少なくとも環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を含み、しかも $i.v.$  (極限粘度)  $\geq 0.25 dl/g$ で、 $HDT$  (熱変形温度  $DIN 53461-B$ )  $\geq 70^\circ C$ であって、且つGPCでの測定において数平均分子量が7500以上で重量平均分子量が15000以上である環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中で50重量%未満含有してなることを特徴とする加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーが提供される。

第二に、前記結着樹脂が、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂1～100重量部と、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、及びその他のアクリル系樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂0～99重量部とからなることを特徴とする上記第一に記載した加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーが提供される。

第三に、前記環状構造を持ったポリオレフィン樹脂が、カルボキシル基、水酸

基及びアミノ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するものであることを特徴とする上記第一又は第二に記載した加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーが提供される。

第四に、前記環状構造を持ったポリオレフィン樹脂が、アイオノマー又はジェン類により架橋された構造を有するものであることを特徴とする上記第一、第二又は第三に記載した加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーが提供される。

本発明者らは上記課題を解決するために、無色で透明性の良い樹脂を利用することを一つの解決策として考えた。その様な樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、あるいはポリスチレン等が挙げられるが、これらの樹脂は結着樹脂としての要求性能、例えば定着強度、ヒートレスポンス（熱応答）性の点で満足されるものではなく、結着樹脂として使用する上で問題のあることが既に知られている。本発明者らはこの欠点を改良するために種々検討した結果、無色透明で光透過率の高い環状構造を持ったポリオレフィン樹脂、但し該環状構造を持ったポリオレフィン樹脂中の高粘度を有する樹脂を結着樹脂全体中で50重量%未満含有する樹脂、を用いることによって、高品位の画像を提供するトナーが製造できることが確かめられた。本発明はこうした知見により完成されたものである。これらの特性を満足する環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を結着樹脂として用いたトナーは、高品位、即ち定着強度、ヒートレスポンス（熱応答）性、光透過性に優れ、鮮明な画像を実現し、特にカラートナーにおいてその特徴を発揮できるものとなる。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を含み、しかも $i.v.$ （極限粘度） $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ で、 $HDT$ （熱変形温度  $DIN 53461-B$ ） $\geq 70^\circ\text{C}$ であって、且つGPCでの測定において数平均分子量が7500以上で重量平均分子量が15000以上である環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中で50重量%未満含有してなることを特徴とする。

ここで用いる環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の $\alpha$ -オレフィンとシクロヘキセン、ノルボルネン等の二重

結合を持った脂環式化合物との共重合体であり、無色透明で且つ高い光透過率を有する。この環状構造を持ったポリオレフィン、例えばメタロセン系、チーグラー系触媒を用いた重合法により得られる重合物である。

本発明で使用される無色透明で光透過率の高い環状構造を持ったポリオレフィン樹脂としては、GPC法にて測定した数平均分子量が1000から7500、好ましくは3000から7500、重量平均分子量が1000から15000、好ましくは4000から15000の範囲にあり、 $i.v.$  (極限粘度)  $< 0.25$  dl/gで、HDT (熱変形温度 DIN 53461-B)  $< 70^{\circ}\text{C}$  の低粘度の樹脂と、GPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは15000から100000の範囲にあり、 $i.v. \geq 0.25$  でHDT  $\geq 70^{\circ}\text{C}$  の高粘度の樹脂が、好んで使用される。

前記低粘度の環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ 、極限粘度 $i.v.$ 及び熱変形温度(HDT)を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられる $M_w/M_n$ が1から2.5と小さいこと、即ち単分散に近いことのためにトナーとしての必要性能であるヒートレスポンス性が速く、定着強度の高いトナーが製造できる。本発明にかかわる環状構造を持ったポリオレフィン樹脂の特徴は、例えば数平均分子量4000の後記表2に示すT745の場合、アゾ系顔料パーマネントルピンF6B (ヘキスト社製)を5%添加して混練機にて十分に分散させた後プレス機にてシート化し、624nmの可視光でマクベス濃度計RD914 (フィルターSPI赤)を用いて測定した光透過率が12.0%であるのに対し、スチレン・アクリル樹脂は7.0%、ポリエステル樹脂は15.5%であることから、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は顔料を分散させた系においても透明性に優れ、ポリエステル樹脂同様、カラートナーにも使用可能であることが確認された。また、当該樹脂はDSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

また、高粘度の環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによ

りオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。それに対して低粘度の環状構造を持ったポリオレフィン樹脂は、トナーの熔融流動性を向上させて、瞬時に熔融、凝固挙動を必要とするトナー特性を満足させる。

ただ、該高粘度樹脂の使用量は、50%以上になると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、熱応答性に優れた鮮明な画像が得られなくなる。

本発明においては、前記の特性を満足する環状構造を持ったポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。この場合、結着樹脂中における環状構造を持ったオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、前者を1～100、好ましくは20～90、更に好ましくは50～90重量部、後者を0～99、好ましくは10～80、更に好ましくは10～50重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

また、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂に熔融空気酸化法又は無水マレイン酸変性等によりカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性を向上させることができる。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の向上が実現できる。

更に、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエンモノマーとの共重合により、あるいはカルボキシル基を導入した環状構造を持ったポリオレフィン樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることができる。

本発明の加熱ローラー定着型静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤及び必要に応じて機能付与剤その他の添加剤を加え、従来公知の方法例えば混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に必要に応じて流動化剤などが添加される。

この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアソレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。

また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、合金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

なお、本発明のトナーには、必要に応じ、加熱ローラー定着におけるオフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤、好ましくは融点が60～170℃のワックスを添加することができる。上記融点のワックスとしては、例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、グリセリンモノステアレート等が挙げられる。

更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

本発明のトナーは一成分系現像剤として、また二成分系現像剤のトナーとして使用することができる。更に、本発明のトナーは磁性粉を混入させて一成分系磁性トナーとして使用することや、フルカラー用トナーとして使用することもできる。

以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

#### 〈トナーの調製方法I〉

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）5重量%、ワックス（ヘキスト社製、ヘキストワックスE）2.5重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、マゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量%及び結着樹脂としては87重量%を混合し、二本ロールにて130℃で溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

#### 〈トナーの調製方法II〉

乾式磁性一成分系；磁性粉（チタン工業社製、BL100）40重量%、電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）5重量%、ワックス（ヘキスト社製、ホスタスタットFE-2）2.5重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社



製、HDK-H2000) 0.5重量%、炭酸カルシウム(白石カルシウム社製) 2.0重量%及び結着樹脂としては50重量%を混合し、二本ロールにて150℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 $\mu$ mに調製してトナーを作成した。

〈トナーの調製方法III〉

液体トナー；着色剤としてカーボンブラック(三菱化学社製、MA-7) 1重量部、電荷調整剤(ヘキスト社製、リフレックスブルーR51) 0.5重量部及び結着樹脂としては98.5重量部を40重量%と電解液(エクソン社製、アイソパーH) 60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

実施例1～27及び比較例1～6

後記表2に示すトナー調製方法及び結着樹脂を用いて、実施例1～27及び比較例1～6のトナーを作成した。なお、使用した環状構造を持ったポリオレフィン樹脂の基本物性及び他の樹脂の品名を表3に示す。

表2-1

| 実施例又は<br>比較例No. | トナーの<br>調整方法 | 結着樹脂の処方     |    |             |    |
|-----------------|--------------|-------------|----|-------------|----|
|                 |              | サンプルNo. 重量% |    | サンプルNo. 重量% |    |
| 実施例1            | I            | 1           | 87 | —           | —  |
| 実施例2            | I            | 1           | 58 | 2           | 29 |
| 実施例3            | I            | 1           | 58 | 7           | 29 |
| 実施例4            | I            | 3           | 87 | —           | —  |
| 実施例5            | I            | 3           | 58 | 7           | 29 |
| 実施例6            | I            | 5           | 87 | —           | —  |
| 実施例7            | I            | 5           | 58 | 7           | 29 |
| 実施例8            | II           | 1           | 50 | —           | —  |
| 実施例9            | II           | 1           | 30 | 2           | 20 |
| 実施例10           | II           | 1           | 30 | 7           | 20 |
| 実施例11           | II           | 1           | 30 | 8           | 20 |
| 実施例12           | II           | 3           | 50 | —           | —  |

表 2 - 2

| 実施例又は<br>比較例No. | トナーの<br>調整方法 | 結着樹脂の処方     |      |             |      |
|-----------------|--------------|-------------|------|-------------|------|
|                 |              | サンプルNo. 重量% |      | サンプルNo. 重量% |      |
| 実施例 13          | II           | 3           | 30   | 7           | 20   |
| 実施例 14          | II           | 3           | 30   | 8           | 20   |
| 実施例 15          | II           | 5           | 50   | —           | —    |
| 実施例 16          | II           | 5           | 30   | 7           | 20   |
| 実施例 17          | II           | 5           | 30   | 8           | 20   |
| 実施例 18          | III          | 1           | 39.4 | —           | —    |
| 実施例 19          | III          | 1           | 24   | 2           | 15.4 |
| 実施例 20          | III          | 1           | 24   | 7           | 15.4 |
| 実施例 21          | III          | 1           | 24   | 8           | 15.4 |
| 実施例 22          | III          | 3           | 39.4 | —           | —    |
| 実施例 23          | III          | 3           | 24   | 7           | 15.4 |
| 実施例 24          | III          | 3           | 24   | 8           | 15.4 |
| 実施例 25          | III          | 5           | 39.4 | —           | —    |
| 実施例 26          | III          | 5           | 24   | 7           | 15.4 |
| 実施例 27          | III          | 5           | 24   | 8           | 15.4 |
| 比較例 1           | I            | 7           | 87   | —           | —    |
| 比較例 2           | I            | 8           | 87   | —           | —    |
| 比較例 3           | II           | 7           | 50   | —           | —    |
| 比較例 4           | II           | 8           | 50   | —           | —    |
| 比較例 5           | III          | 7           | 39.4 | —           | —    |
| 比較例 6           | III          | 8           | 39.4 | —           | —    |

表 3

| サンプルNo. | Product    | Mw                     | Mn    | i.v.  | HDT | D   | Tg |
|---------|------------|------------------------|-------|-------|-----|-----|----|
| 1       | T745       | 7000                   | 3800  | 0.19  | <70 | 1.8 | 68 |
| 2       | S-8007     | 70000                  | 35000 | 0.8   | ≥70 | 2.0 | 80 |
| 3       | T-745-M0   | 6800                   | 3400  | <0.25 | <70 | 2.0 | 78 |
| 5       | T-745-CL   | 12000                  | 3400  | <0.25 | <70 | 3.5 | 76 |
| 7       | タフトンNE2155 | 花王社製、ポリエステル樹脂          |       |       |     |     |    |
| 8       | MC100      | 日本カーバイド工業社製、スチレンアクリル樹脂 |       |       |     |     |    |

〈評価〉

上記トナー調製法1あるいは2にて調製されたトナーを、市販の電子写真複写機（キャノン社製PC100）に入れて性能試験を行った。次に、トナー調製法3にて調製されたトナーを、市販の電子写真複写機（リコー社製FT400i）に入れて性能試験を行った。その結果を表4にまとめて示す。

表 4 - 1

|        | 定着性<br>10枚/分 | 画像鮮明度     |             | 光透過性<br>624nm | 耐トナー<br>スペント性 |
|--------|--------------|-----------|-------------|---------------|---------------|
|        |              | 細線<br>解像力 | グレー<br>スケール |               |               |
| 実施例 1  | ○            | ○         | ○           | ○             | ○             |
| 実施例 2  | ○            | ○         | ○           | ○             | ○             |
| 実施例 3  | ○            | △         | △           | △             | △             |
| 実施例 4  | ○            | ○         | ○           | ○             | ○             |
| 実施例 5  | ○            | ○         | ○           | ○             | ○             |
| 実施例 6  | ○            | ○         | ○           | ○             | ○             |
| 実施例 7  | ○            | △         | △           | △             | △             |
| 実施例 8  | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 9  | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 10 | ○            | ○         | ○           | —             | △             |

表 4 - 2

|         | 定着性<br>10枚/分 | 画像鮮明度     |             | 光透過性<br>624nm | 耐トナー<br>スベント性 |
|---------|--------------|-----------|-------------|---------------|---------------|
|         |              | 細線<br>解像力 | グレー<br>スケール |               |               |
| 実施例 1 1 | ○            | ○         | ○           | —             | △             |
| 実施例 1 2 | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 1 3 | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 1 4 | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 1 5 | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 1 6 | ○            | ○         | ○           | —             | △             |
| 実施例 1 7 | ○            | ○         | ○           | —             | △             |
| 実施例 1 8 | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 1 9 | ○            | ○         | ○           | —             | ○             |
| 実施例 2 0 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 1 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 2 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 3 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 4 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 5 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 6 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 実施例 2 7 | ○            | ○         | ○           | —             | —             |
| 比較例 1   | ×            | △         | △           | ○             | ×             |
| 比較例 2   | ×            | ×         | ×           | ×             | ×             |
| 比較例 3   | ×            | ○         | ○           | —             | ×             |
| 比較例 4   | ×            | ○         | ○           | —             | ×             |
| 比較例 5   | ×            | ○         | ○           | —             | ×             |
| 比較例 6   | ×            | ○         | ○           | —             | ×             |

評価方法と判定基準

### 1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用いた複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料を、サザーランド社製の耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40 g/cm<sup>2</sup>であった。その試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。各温度での測定値が1つでも65%未満であった場合を×、65%以上75%未満を△、75%以上を○とした。

### 2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調製したトナーを用いて、再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット/インチ以下を×、201～300ドット/インチを△、301ドット/インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては、画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で65%未満を×、65%以上75%未満を△、75%以上を○とした。

### 3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調製したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100 μmのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を、624 nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624 nmにおける透過率8%未満を×、8%以上11%未満を△、11%以上を○とした。

### 4) 耐トナースペント性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製フェライトキャリアを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアを5 g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリア磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2～0.5%を△、0.5%以上を×とした。

本発明の加熱ローラ一定着型静電荷像現像用トナーは、結着樹脂として少なくとも環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を含み、しかも高粘度の上記ポリオレ

フィン樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有するものとしたことから、定着性、光透過性、耐トナースペント性に優れたものとなり、鮮明な高品質の画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮される。

## 請求の範囲

1. 結着樹脂、着色剤及び電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、上記結着樹脂が少なくとも環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を含み、しかもi.v. (極限粘度)  $\geq 0.25 \text{ dl/g}$  で、HDT (熱変形温度DIN 53461-B)  $\geq 70^\circ\text{C}$  であって、且つGPCでの測定において数平均分子量が7500以上で重量平均分子量が15000以上である環状構造を持ったポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中で50重量%未満含有してなることを特徴とする加熱ローラー定着型静電荷像現像用トナー。
2. 前記結着樹脂が、環状構造を持ったポリオレフィン樹脂1～100重量部と、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、及びその他のアクリル系樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂0～99重量部とからなることを特徴とする請求項1記載の加熱ローラー定着型静電荷像現像用トナー。
3. 前記環状構造を持ったポリオレフィン樹脂が、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1又は2記載の加熱ローラー定着型静電荷像現像用トナー。
4. 前記環状構造を持ったポリオレフィン樹脂が、金属イオン又はジエン類により架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の加熱ローラー定着型静電荷像現像用トナー。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02133

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1<sup>6</sup> G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1<sup>6</sup> G03G9/08, G03G9/087, G03G9/10, G03G9/113

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                            |             |                       |
|----------------------------|-------------|-----------------------|
| Jitsuyo Shinan Koho        | 1922 - 1996 | Jitsuyo Shinan Toroku |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho  | 1971 - 1996 | Koho                  |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1996 | 1996 - 1996           |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP, 06-27714, A (Xerox Corp.),<br>February 4, 1994 (04. 02. 94)<br>& US, 5324616, A | 1 - 4                 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
October 9, 1996 (09. 10. 96)Date of mailing of the international search report  
October 22, 1996 (22. 10. 96)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

intcl<sup>o</sup> G03G9/087

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

intcl<sup>o</sup> G03G9/08 G03G9/087 G03G9/10 G03G9/113

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1996

日本国登録実用新案公報 1994-1996

日本国実用新案登録公報 1996-1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | JP, 06-27714, A (ゼロックス コーポレーション) 4, 2月1994 (04.02.94) & US, 5324616, A | 1-4              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 従前主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ従前主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は従先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.10.96

国際調査報告の発送日

22.10.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井 上 彌 一

印

2C 7132

電話番号 03-3581-1101 内線 3223